

594. Th. Zincke: Untersuchungen über  $\beta$ -Naphtochinon. IV

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

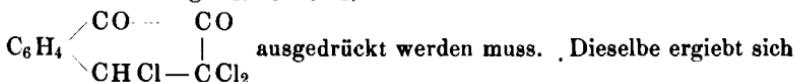
(Eingegangen am 27. October.)

Trichlordiketohydronaphthalin und Phenylentrichlor-  
äthylenketon von Th. Zincke und C. Frölich.

Bei der Einwirkung von Chlor auf  $\beta$ -Naphtochinon in essigsaurer Lösung bildet sich fast immer, wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> hervorgehoben haben, das Monochlorderivat; nur ausnahmsweise und unter nicht näher festzustellenden Bedingungen haben wir kleine Mengen von Dichlor- $\beta$ -naphtochinon beobachteten können.

Die Menge des eingeleiteten Chlors kommt dabei kaum in Betracht, auch die mit Chlor gesättigte Lösung enthält kein Dichlor- $\beta$ -naphtochinon; sie giebt, wenn sie sofort mit Wasser gefällt wird, Monochlor- $\beta$ -naphtochinon, oder den früher erwähnten weissen Körper, welcher beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in dieses letztere übergeht und wohl nur ein Hydrat desselben sein dürfte.

Bleibt dagegen die chlorhaltige Flüssigkeit einige Zeit, etwa ein bis zwei Tage, stehen, so wirkt das Chlor weiter ein, wobei aber keine Substitution, sondern im Wesentlichen eine Addition von einem Molekül Chlor stattfindet; Wasser fällt aus der essigsauren Lösung jetzt das Dihydrat eines Trichlorderivats von der Zusammensetzung  $C_{10}H_5Cl_3O_2$ , dessen Constitution durch die Formel



schon aus der Bildungsweise; als Zwischenproduct entsteht das Monochlorid  $C_6H_4$   $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{CO} \\ | \\ \text{CH} = \text{CCl} \end{array}$ , welches unter Lösung der doppelten Bindung 2 Atome Chlor aufnimmt. Vollzöge sich dagegen die Bildung

des Trichlorids aus dem Dichlorchinon  $C_6H_4$   $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{CO} \\ | \\ \text{C} \text{Cl} = \text{C} \text{Cl} \end{array}$  durch Aufnahme von 1 Molekül Salzsäure, so hätte auch die Formel

$$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{CO} \\ | \\ \text{C} \text{Cl}_2 - \text{CH Cl} \end{array} \quad \text{in Betracht gezogen werden müssen. Wir}$$

haben aber weder das Dichlorid auf dem angegebenen Wege

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2493.

erhalten können, noch ist es uns gelungen, an dasselbe Salzsäure zu addiren<sup>1)</sup>.

Das Trichlorderivat ist also kein eigentliches  $\beta$ -Naphtochinonderivat, es darf nicht als Trichlor- $\beta$ -naphtochinon bezeichnet werden; der Stammkohlenwasserstoff würde ein Hydro-naphthalin sein und die beste Bezeichnung ist demnach: Trichlor-diketohydroronaphthalin.

Am meisten Interesse verdient das Verhalten desselben gegen Alkali; es schliesst sich in dieser Beziehung an das Dichlor- $\beta$ -naphtochinon, und nicht an das Phenylentetrachloräthylenketon an<sup>2)</sup>, aber während aus dem Dichlorchinon Indonaphthen-derivate hergestellt werden können, liefert das Trichlorid Abkömmlinge eines Hydrindonaphthens.

Beim Behandeln mit Alkali entsteht aus dem Trichlorid eine  
 $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$   
Oxysäure, welche durch die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CCl}_2 \quad \text{aus-} \\ \text{CHCl}$

gedrückt und als Phenyltrichloräthylenglycolsäure oder als Trichloroxyhydrindonaphtencarbonsäure bezeichnet werden muss. Durch Oxydation lässt sich diese Säure in das Keton  
 $\text{CO}$

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CCl}_2$ , Phenyltrichloräthylenketon oder Trichlor-  
 $\text{CHCl}$

ketohydrindonaphten überführen, welches sich seinerseits genau so verhält wie das früher beschriebene Tetrachlorketon, von Alkali wird es gelöst und unter Abspaltung von Salzsäure in *o*-Dichlor-vinylbenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{COOH} \quad \text{C}_2\text{HCl}_2$  übergeführt.

Diese letztere Reaction zeigt, dass die für das Trichlorid gegebene Formel die richtige ist, da nach den bisherigen Erfahrungen eine Spaltung des Kohlenstoffringes innerhalb der Gruppe —CO—CHCl—

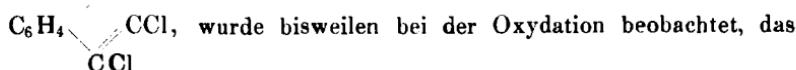
<sup>1)</sup> Die Addition von Salzsäure an das Dichlor- $\beta$ -naphtochinon wurde in verschiedener Weise zu erreichen gesucht; die essigsäure Lösung wurde mit Salzsäure gesättigt; zuerst längere Zeit stehen gelassen, dann im geschlossenen Rohr erhitzt: sie wurde ferner mit Phosphorchlorid behandelt, um auf diese Weise die Salzsäure in der Flüssigkeit selbst entstehen zu lassen. In der Kälte konnte keine Einwirkung beobachtet werden, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr entstand Chloroxy- $\alpha$ -naphtochinon, dessen Bildung leicht verständlich ist und das auch, wie wir weiter fanden, beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure oder mit Wasser selbst entsteht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2053.

nicht einzutreten scheint, während, wenn die Gruppe — CO — CCl<sub>2</sub> — vorhanden ist, der Ring sich unter Aufnahme von Wasser leicht spaltet.

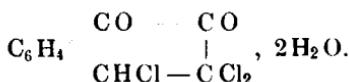
Neben der oben erwähnten Oxysäure entsteht bei der Einwirkung von Alkali (auch von kohlensaurem) in kleiner Menge jedenfalls noch die Säure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>COOH, da bei der Oxydation des Rohproductes häufig geringe Quantitäten von *o*-Dichlorvinylbenzoësäure erhalten wurden, deren Auftreten nur durch die vorherige Bildung jener Ketonsäure verständlich wird.

Auch die Entstehung kleiner Mengen des Dichlorketons, CO



Alkali muss somit unter Umständen auch direct Salzsäure entzogen haben, wodurch Dichlor- $\beta$ -naphtochinon sich gebildet hat, welches dann weiter verwandelt worden ist.

#### Trichlordiketohydronaphthalinhydrat,



Man vertheilt  $\beta$ -Naphtochinon in der 10 bis 12fachen Menge Eisessig und leitet ohne zu kühlen Chlor ein, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat und freies Chlor enthält, filtrirt und lässt ein bis zwei Tage verschlossen stehen, wobei der Geruch nach Chlor nicht verschwinden darf, durch Zusatz von Wasser fällt das Trichlorid in dicken, weissen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt werden können. Sehr schön erhält man es durch freiwilliges Verdunsten der essigsauren Lösung, sowie aus einer Lösung in Aether und Benzin. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert, enthält es ebenfalls 2 Molekül Wasser.

Das Trichlorid bildet grosse, glänzende, gut ausgebildete, farblose Krystalle, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen und bei 112° unter Verlust von Wasser schmelzen; bei weiterem Erhitzen (180°) tritt Rothfärbung ein, indem unter Abspaltung von Salzsäure Dichlor- $\beta$ -naphtochinon entsteht.

Im wasserfreien Zustand ist das Trichlorid schwer rein zu erhalten; bei 100° getrocknet hinterbleibt ein zähe, gelbliche Masse<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Die direkte Wasserbestimmung hat annähernde Zahlen ergeben; die Elementaranalysen sind mit dem wasserhaltigen Chlorid ausgeführt worden.

welche in Benzol gelöst, stark gefärbte Krystalle lieferte, welche gegen  $128^{\circ}$  schmolzen und andere Formen zeigten als das wasserhaltige Chlorid. Bei weiterem Umkristallisiren ging der Schmelzpunkt langsam herunter und die Analyse ergab, dass wieder Wasser aufgenommen worden war.<sup>1)</sup>

Acetylchlorid und Acetanhydrid verändern das Trichlorid nicht oder wenn sie Wasser entzogen haben, so wird dasselbe doch rasch wieder aufgenommen.

Danach erscheint es nicht unmöglich, dass das Trichlorid das Wasser nicht als Krystallwasser enthält, sondern als ein 4werthiger Alkohol mit 2 Gruppen:  $C<\overset{OH}{OH}$  anzusehen ist; ein solcher muss sich natürlich in sehr vielen Fällen wie ein Diketon verhalten.

Salzaures Hydroxylamin wirkt weder in alkoholischer noch in essigsaurer Lösung ein; Methylamin führt beim Erwärmen in alkoholischer Lösung rasch Rothfärbung herbei und es scheidet sich ein Körper in intensiv rothen, metallglänzenden Schuppen aus, welche bei  $200^{\circ}$  schmelzen und in Alkali ohne Veränderung löslich sind;

die Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_6H_4\begin{array}{c} CO-OH \\ | \\ C-CO \\ | \\ NCH_3 \end{array}Cl$

und entsteht die Verbindung aus zunächst sich bildendem Dichlor- $\beta$ -naphtochinon; wir haben sie zum Vergleich aus letzterem dargestellt. Neben dieser Verbindung bilden sich bei der Einwirkung von Methylamin auf das Trichlorid noch zwei farblose Producte, bei  $237^{\circ}$  und bei  $160^{\circ}$  schmelzend, welche noch nicht näher untersucht sind.

Anilin führt eine ähnliche Umsetzung herbei, aber weit weniger leicht, man erhält eine geringe Quantität des aus Dichlor- $\beta$ naphtochinon entstehenden Anilids.

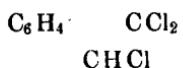
Gegen Zinnchlorür scheint es sich im Wesentlichen ähnlich zu

verhalten wie das Tetrachlorketon,  $C_6H_4\begin{array}{c} CO \\ | \\ CCl_3 \end{array}Cl$ , d. h., es tritt Entziehung von 2 Atom Chlor ein, welche aber hier von einer Reduction begleitet ist. Sehr glatt verläuft die Reaction keineswegs, da aus dem Reductionsproduct nur verhältnissmäßig kleine Mengen von

Monochlor- $\beta$ -naphtochinon durch Oxydation abzuscheiden waren.

<sup>1)</sup> Gefunden 42.73 pCt. Kohlenstoff und 2.74 pCt. Wasserstoff, statt 44.44 pCt. Kohlenstoff und 1.89 pCt. Wasserstoff.

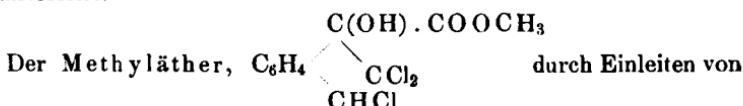
**Trichloräthylenphenylenglycolsäure (Trichloroxyhydrindonaphthencarbonsäure),  
 $C(OH) \cdot COOH$**



Diese Säure entsteht beim Lösen des Trichlorids in verdünnter kalter Natronlauge oder in Sodalösung; bei Anwendung von Natronlauge erfolgt die Lösung rasch und man erhält, wenn Erwärmung vermieden wird, eine farblose klare Flüssigkeit, beim Erwärmen tritt dagegen Trübung und Abscheidung schmutzig grauer Flocken ein. Sodalösung wirkt viel langsamer ein, doch kann ohne Schaden etwas erwärmt werden.

Beim Ansäuern fällt die Säure ölförmig aus; sie konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, was wohl auf geringe Beimengungen zurückzuführen ist (vergl. oben).

Durch den Methyläther und dessen Acetyl derivat, sowie durch ihr Verhalten bei der Oxydation ist sie indessen hinreichend charakterisiert.



Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure gewonnen, kristallisiert in farblosen, glänzenden, gut ausgebildeten, monoklinen Kristallen, welche bei  $150^{\circ}$  schmelzen. Mit Acetylchlorid auf  $100^{\circ}$  erhitzt, geht er in die Acetylverbindung über, welche in kleinen, bei  $114-116^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisiert.

**Phenylentrichloräthylenketon (Trichlorketohydrindonaphthen),  
 $CO$**



Dieses Keton entsteht leicht durch Oxydation der eben erwähnten Oxsäure mit verdünnter Chromsäure. Die Abscheidung kann aber unterlassen werden, man oxydiert direct die mit Essigsäure angesäuerte alkalische Lösung des Trichloridketohydronaphthalins. Das Keton scheidet sich anfangs ölig aus, wird aber nach einiger Zeit fest; durch Behandeln mit etwas Sodalösung werden etwa vorhandene Säuren entfernt, und dann aus verdünntem Alkohol oder Methylalkohol umkrystallisiert.

Das Keton bildet dicke zugespitzte, kaum gefärbte Nadeln oder Prismen, von eigenthümlichem, an Benzophenon erinnernden Geruch,

es schmilzt bei 58—59°. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich langsam, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Von salzaurem Hydroxylamin wird es nicht verändert; verschiedene primäre Amine entziehen zunächst Salzsäure und geben dann



weiter Derivate des Dichlorketons,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{CCl} \text{---} \text{CCl}$ . Am leichtesten reagiert

gilt Methylamin und wurde die auf diese Weise dargestellte Verbindung genau mit der früher erhaltenen verglichen und identifizirt.

Zinnchlorür wirkt augenscheinlich chlorentziehend ein, es ist uns



aber bis jetzt nicht gelungen, das Monochlorketon,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{CCl} \text{---} \text{CH}$

isoliren zu können. Wir erhielten zunächst ein flüssiges Reductionsproduct, welches bei vorsichtigem Behandeln mit Chromsäure einen gelben Körper lieferte. Dieser ist aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und dürfte daher kaum das Monochlorderivat enthalten. Wir vermuten, dass Polymerisation eingetreten ist, welche wir schon mehrfach beobachtet haben.

Von kohlensaurem Natron wird das Trichlorketon nicht gelöst, Aetznatron löst es dagegen leicht unter Bildung von *o*-Dichlorvinylbenzoësäure.

Chlor wirkt darauf nicht ein, es ist in keiner Weise gelungen, das Trichlorderivat in das Tetrachloräthylenphenylenketon überzuführen.

*o*-Dichlorvinylbenzoësäure,  
 $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{---} \\ \text{C}_2\text{HCl}_2 \end{matrix}$

Entsteht beim Lösen des Trichloräthylenphenylenketons in Alkali, beim Ansäuern der Lösung fällt die Säure in feinen Nadelchen aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, lange, feine Nadeln von 120—121° Schmelzpunkt geben. Natriumamalgam eliminiert unter Addition von Wasserstoff das Chlor; es entsteht *o*-Aethylbenzoësäure (Schmelzpunkt 68°).

Der Methyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{---} \\ \text{C}_2\text{Cl}_2\text{H} \end{matrix}$  krystallisiert in dicken Nadeln oder prismatischen Krystallen, welche bei 47° schmelzen.

Die Bildung der *o*-Dichlorvinylbenzoësäure erfolgt natürlich in derselben Weise wie die der früher beschriebenen *o*-Trichlorvinylbenzoësäure; als erstes Product wird die Säure  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CClH} \cdot \text{CCl}_2 \\ \text{---} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  entstehen, welche dann Salzsäure abgibt, doch lässt sich nicht entscheiden, welches Chloratom austritt.